

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-149833

(43) 公開日 平成10年(1998) 6月2日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

H 0 1 M 4/58

H 0 1 M 4/58

D 0 1 F 9/12

D 0 1 F 9/12

D 0 4 H 1/42

D 0 4 H 1/42

E

H 0 1 M 10/40

H 0 1 M 10/40

Z

審査請求 未請求 請求項の数 5 書面 (全 7 頁)

(21) 出願番号

特願平8-338833

(22) 出願日

平成8年(1996)11月15日

(71) 出願人 000226242

日機装株式会社

東京都渋谷区恵比寿3丁目43番2号

(72) 発明者 阿部 浩史

静岡県榛原郡榛原町静谷498-1 日機装株式会社内

(72) 発明者 村井 剛次

静岡県榛原郡榛原町静谷498-1 日機装株式会社内

(54) 【発明の名称】 非水電解液二次電池

(57) 【要約】

【目的】 充放電効率やサイクル特性が優れているのみならず、負荷特性や安全性にも優れた非水電解液二次電池を提供する。

【構成】 負極を構成する炭素として、直径が1~5  $\mu$  m、かつアスペクト比が5~10である炭素繊維と、平均直径が5~40  $\mu$  mの粒状炭素との混合物から主としてなり、その比表面積が大きくとも40 m<sup>2</sup>/gのものを使用する。炭素繊維は黒鉛化された気相成長炭素繊維が好ましく、また炭素の80%以上のd<sub>002</sub>が0.3354~0.3375 nm、L<sub>c</sub>が大きくとも40 nmであることが好ましい。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】負極を構成する炭素が、直径が $1\sim 5\mu\text{m}$ であり、かつアスペクト比が $5\sim 10$ である炭素繊維と、平均粒径が $5\sim 40\mu\text{m}$ である粒状炭素との混合物であって、その比表面積が大きくとも $4\text{m}^2/\text{g}$ である粒状炭素-炭素繊維混合物から主として構成される負極と、さらに非水電解液と、正極とからなる非水電解液二次電池。

【請求項2】炭素繊維と粒状炭素の少なくとも一方が黒鉛化されている請求項1記載の非水電解液二次電池。

【請求項3】前記混合物の炭素繊維/粒状炭素の重量比率が0よりは大きく、かつ50以下である請求項1記載の非水電解液二次電池。

【請求項4】炭素繊維が気相成長炭素繊維である請求項1記載の非水電解液二次電池。

【請求項5】負極を構成する炭素の内、少なくとも80重量%のものの $\text{d}_{002}$ が $0.3354\sim 0.3375\text{nm}$ 、かつ $\text{Lc}$ が小さくとも $40\text{nm}$ である請求項1記載の非水電解液二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、非水電解液二次電池に関し、特に充放電効率が高くサイクル特性および負荷特性、さらには安全性にすぐれた非水二次電池に関する。

## 【0002】

【従来の技術】リチウム二次電池は、現在その蓄積エネルギー密度が最も高い、充放電可能な二次電池として注目されているが、安全性に問題があり、負極活物質に炭素材料を使用したリチウムイオン二次電池が実用化されつつある。かかる負極活物質に炭素を使用した非水電解液二次電池においては、これまで各種の炭素が検討されてきた。それらには、天然黒鉛、有機重合体炭素化物、石油や石炭ピッチ系炭素、ポリアクリロニトリル系炭素繊維、石油や石炭ピッチ系炭素繊維、気相成長炭素繊維などが挙げられる。炭素を活物質として使用した負極の製造は、炭素をバインダー溶液に分散させて金属集電体に塗工し、乾燥し、必要によりプレスを掛けることにより行われる。炭素が繊維の場合は、バインダーを繊維に均一に付着させ、また負極厚みを均一にする目的でバインダー溶液に均一に分散させるために、予め適当な長さに切断して繊維同士の過剰な絡み合いを防止されている。繊維、特に黒鉛化された気相成長炭素繊維は、負極活物質として、重量当りの容量が高く、またサイクル特性や負荷特性に優れているという特徴を有している。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】繊維はその細長い形状故に、接触点を經由しないで遠くまで電気が流れる上に、他の繊維との接触点も多いので、普通はその集合体としての電導度が大きいと考えられるが、条件によって

は集合時に最密充填を取らせ難く、また最密充填自体その密度が常に粒状物より小さいので、電導度が低い場合がある。また充填密度が小さいと、電池容積当りの放電エネルギー密度もしくは放電容量が小さくなってしまふ。最密充填密度を取りやすくし、かつ最密充填密度自体を高くするために、短く切断してアスペクト比を1に近づけると、その形状の変更のために比表面積が大きくなるばかりか、切断方法によっては、繊維の破片や微細粉を生成してよけいに比表面積が大きくなり、不可逆容量が増してサイクル特性が悪化し、また電池の安全性も低くなる。

【0004】一方、粒状炭素は、粒径の大きなものはサイクル特性に優れたものもあるが、一般に繊維形状のものに較べて集合体としての電導度が低く、負荷特性に劣っている。導電性の高いアセチレンブラックなどを導電補助材として添加することによって、負荷特性はある程度改善可能であるが、その添加によって比表面積が大きくなって、不可逆容量が増したり安全性に問題を生じたりする。また、アセチレンブラックなどのカーボンブラックは一般的に嵩高く、重量当りの容積が大きいので、添加量を増やすと、電極作製時の塗工性が悪くなるばかりでなく、これらは重量当りの充電容量が小さく、せいぜい数十 $\text{mAh/g}$ しかないので、電池容積当りの放電容量を下げてしまう。

【0005】本発明はかかる状況においてなされたものである。すなわち、本発明の目的は、負極の充填密度の増加による容積当りのエネルギー密度もしくは放電容量の向上である。本発明の他の目的は、比表面積を増すことなく、導電性を高めることにある。本発明のさらに他の目的は、上記目的を達成することにより、エネルギー密度もしくは放電容量が高く、サイクル特性、負荷特性、安全性にすぐれた二次電池の負極を提供することにある。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】前記課題を解決するための請求項1に記載の発明は、直径が $1\sim 5\mu\text{m}$ であり、アスペクト比が $5\sim 10$ であり、炭素繊維と、平均粒径が $5\sim 40\mu\text{m}$ である粒状炭素との混合物であって、その比表面積が大きくとも $4\text{m}^2/\text{g}$ である粒状炭素-炭素繊維混合物を活物質とする負極と、非水電解液と、正極とからなる非水電解液二次電池であり、請求項2に記載の発明は前記炭素繊維と粒状炭素の少なくとも一方が黒鉛化されている非水電解液二次電池であり、請求項3に記載の発明は請求項1に記載の混合物の炭素繊維/粒状炭素の重量比率が0よりは大きく、かつ50以下である請求項1記載の非水電解液二次電池であり、請求項4に記載の発明は請求項1に記載の炭素繊維が気相成長炭素繊維である非水電解液二次電池であり、請求項5に記載の発明は負極を構成する炭素の内、少なくとも80重量%のものの $\text{d}_{002}$ が $0.3354\sim 0.3375\text{nm}$

であり、かつLcが少なくとも40nmである請求項1記載の非水電解液二次電池である。

#### 【0007】

##### 【発明の実施の形態】

《炭素繊維》本願で使用する炭素繊維は特には限定なく本発明の効果をを得ることができ、前記の従来から使用されているものが使用できるが、性能の最も高いのは気相成長炭素繊維、それも黒鉛化されたものである。気相成長炭素繊維は、公知の基板法によるもの、流動気相法によるもの共に使用できる。繊維の直径は1～5μm、アスペクト比（長さ／直径・比）は5～10である。この数値範囲にすることにより、粒状炭素の特定粒子径範囲と相まって、負極の活物質の充填密度を高め、本願の目的を達成できる。炭素繊維は黒鉛構造を有していることが、電池のエネルギー密度を高くする点から好ましい。黒鉛化は必要により不活性雰囲気中で2800℃以上に加熱することにより行われる。黒鉛の結晶面間隔d<sub>002</sub>は0.3354～0.3370nmであること、c軸方向の結晶厚みLcが50nm以上であることが好ましい。特に気相成長炭素繊維の場合は黒鉛化により、炭素六角格子面が繊維軸を中心とする年輪状に配列した構造となるので、サイクル特性に特に優れている。

【0008】所定の直径の炭素繊維は、所定の長さに切断される。もともと長繊維として得られる炭素繊維はカッターなどで切断されるが、短く製造される気相成長炭素繊維ではボールミル、ローミル、スタンプミルなどの粉砕器を使用できる。前記長繊維の場合も、カッターなどで或程度の短繊維とし、さらに粉砕器により所定の長さを達成させることもできる。ただし上記したような粉砕器ではアスペクト比が小さくなるのみではなく、かなりの繊維が破片化してしまい、繊維としての特徴を減ずる場合が多く、その点からは高衝撃によるもの、静水圧等方加圧による破断が好ましい。高衝撃による破断とは浮遊する短繊維を、外周の線速度で少なくとも20m/secで回転する硬質羽根で衝撃により破断するものである。製造時に黒鉛化工程を持つものでは、黒鉛化工程前ではなく、黒鉛化後の破断を行うのが、放電容量を高くする点から好ましい。

【0009】切断された繊維の比表面積は、その直径、長さ、密度から計算できるが、通常は若干の破片や微粉末を含むので、理論計算された値よりはかなり大きい。実比表面積は窒素吸着法（BET法）などによって測定することができる。繊維の比表面積は大きくとも10m<sup>2</sup>/g、好ましくは大きくとも4m<sup>2</sup>/gである。下限は繊維の形態から計算される上記理論比表面積である。本発明ではこれを粒状炭素と混合した時の混合物の比表面積が大きくとも4m<sup>2</sup>/gでなければならないので、繊維の比表面積が大きければ混合する粒状炭素の比表面積をそれだけ小さくせねばならず、使用できる粒状炭素が限定されてしまうので好ましくない。前記により破断

された繊維を酸化性雰囲気下500～750℃で気化させることにより、前記理論比表面積に近づけることも好ましい。

【0010】《炭素》もう一方の平均粒径5～40μmの粒状炭素にも特に限定はなく、前記した従来から使用されている炭素の内、繊維形状でないものが使用できる。粒状を厳密に解釈する必要はない。いずれであろうと負極として集電材上の炭素繊維集合体の隙間を他の非繊維状炭素が埋めて、高充填密度炭素集合体が得られる。粒径は完全には揃っていないものも好都合である。電池の放電エネルギー密度の点からは黒鉛化されたメゾカーボンマイクロビーズ（MCMB）、天然黒鉛などが好ましく、放電容量の点からは、黒鉛ではないがフラーレン樹脂焼成物や三次元架橋エポキシ樹脂焼成物などのいわゆるハードカーボンなども好ましい。コークスなどの無定型炭素も条件が合えば使用できる。好ましくは炭素繊維と同様にd<sub>002</sub>が0.3354～0.3375nm、Lcが少なくとも40nmのものを主体とする。

【0011】この炭素の比表面積は大きくとも20m<sup>2</sup>/g、好ましくは大きくとも4m<sup>2</sup>/gである。本発明ではこれを炭素繊維と混合した時の混合物の比表面積が大きくとも4m<sup>2</sup>/gでなければならないので、粒状炭素の比表面積が大きければ混合する炭素繊維の比表面積をそれだけ小さくせねばならず、使用できる炭素繊維が限定されてしまうので好ましくない。アセチレンブラックなども物質的には使用可能であるが、比表面積が非常に大きいので、比表面積の限定により好ましくない。粒状炭素の使用量を大きくする場合には使用可能なものから除外される。

【0012】比表面積の下限は炭素を球とみなして粒径の上限である40μmという値とその炭素の密度から計算される理論下限比表面積である。

$$\text{比表面積} = 4\pi r^2 / (4\pi r^3 / 3 \times \rho)$$

但しrは炭素の半径であり、πは円周率であり、ρは密度である。孔があったり、表面に凹凸があったりすれば当然この計算値より大きな表面積となる。比表面積がこの下限より小さいと、直径が大きくなって、繊維とともに集合させた時に、充填密度が十分に上がらない。

【0013】《負極炭素》本発明において、負極に使用する、炭素繊維—粒状炭素混合物を主体とする炭素の比表面積は大きくとも4m<sup>2</sup>/gであることが必須である。比表面積をこの範囲にすることにより負極の不可逆容量を低くしてサイクル特性を高め、また安全性を高めることができる。該混合物中の炭素繊維／粒状炭素の混合比率（重量比）は0を越え、かつ50以下であり、好ましくは0.05～19、さらには0.1～9の範囲である。これ以外では充填密度を高める効果が充分でない。負極には、導電材として、他の炭素を少量混合されていてもよいが、全炭素の内の80重量%以上、さらには94%以上が0.3354～0.3375nmのd

$d_{002}$ と40nm以上の $L_c$ を持つ炭素からなっていることが好ましい。

【0014】《電池》本発明は負極活物質に特徴を有するものであり、電池の他の構成要件は公知のものがそのまま使用可能である。典型的なリチウムイオン二次電池としての例を以下に記載する。正極や負極のバインダーとしては、ポリフッ化ビニリデンやポリテトラフルオロエチレンなどのフッ素化樹脂、ポリエチレンやポリプロピレンなどのポリオレフィンまたはこれらの共重合体、6ナイロンなどのポリアミド、合成ゴムなどを挙げることができる。

【0015】正極活物質としては、リチウム含有複合酸化物、例えば $LiCoO_2$ 、 $LiNiO_2$ 、 $LiMnO_2$ 、 $LiFeO_2$ や、この系列の $Li_xM_{1-y}N_yO_2$ （ここでMはFe、Co、Niのいずれかであり、Nは遷移金属、好ましくは4B族あるいは5B族の金属、 $x$ は $0 \leq x \leq 1$ 、 $y$ は $0 \leq y \leq 1$ を表す）、 $LiMn_2O_4$ または $LiMn_{2-z}N_zO_2$ （ここでNは遷移金属、好ましくは4B族あるいは5B族の金属、 $z$ は $0 \leq z \leq 2$ を表す）、 $LiV_2O_5$ である。正極活物質には少量の導電材料を添加するのが好ましい。導電材料としては、アセチレンブラック、サーマルブラック、チャンネルブラック、フアーネスブラックなどのカーボンブラック類、黒鉛粉末、黒鉛化気相成長炭素繊維、金属粉末等を挙げることができる。

【0016】電極活物質は集電材に塗工して使用するものが好ましい。集電材としては金属箔や金属板またはそれらの多孔体、金属メッシュ、金属の粉末や繊維の焼結体などが使用できる。金属としては鉄、ニッケル、コバルト、銅、チタン、バナジウム、クロム、マンガン、アルミニウムなどが使用される。通常は負極には銅箔、正極にはアルミニウム箔が使用される。

【0017】非水系イオン電導体としては、有機電解液、高分子固体電解質、高分子鎖状三次元組織に有機電解液を含有させたゲル状物などが挙げられ、有機電解液の溶媒としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネートなどの環状カーボネート類、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジプロピルカーボネート等の鎖状カーボネート類、γ-ブチロラクトン等のラクトン類、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフランなどのフラン類、ジエチルエーテル、1、2-ジメトキシエタン、1、2-ジエトキシエタン、エトキシメトキシエタン、ジオキサンなどのエーテル類、ジメチルスルフォキサイド、スルフォラン、メチルスルフォラン、アセトニトリル、蟻酸メチル、酢酸メチル、プロピオン酸メチル等が挙げられ、これらの1種もしくは2種以上の混合溶媒が使用できるが、特に環状カーボネートと鎖状カーボネートの両方を含有するものが好適である。

【0018】また電解質としては、 $LiClO_4$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiPF_6$ 、 $LiAsF_6$ 、ハロゲン化リチウムなどが挙げられる。セパレータとしては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリフッ化エチレンなどの多孔性フィルムもしくは不織布を使用できる。それらを2種もしくはそれ以上を重ねたものも使用できる。電極材料を集電材に塗工するには、活物質、バインダー、導電用添加材をバインダーの溶剤に混合し、集電材に塗り、乾燥し、必要によりプレスをかけることにより行われる。上記のごとき材料により、コイン型、ボタン型、筒型、ガム型、箱型など各種の形状、大きさの電池を組みあげることができる。

【0019】

【実施例】以下、この発明を実施例により説明するが、これにより発明が限定されるものではない。なお、実施例において、 $d_{002}$ と $L_c$ はX線回折分析（学振法）により、また比表面積は窒素吸着法（BET法）により行った。繊維直径および長さは電子顕微鏡写真から繊維の直径と長さを求めて、それを100本の繊維の平均値で示した。また、粒状炭素の平均粒径はレーザー回折・散乱法により測定した。

【0020】（実施例1）直径2 $\mu m$ 、長さ50 $\mu m$ の気相成長炭素繊維をアルゴン雰囲気中2800℃で30分かけて黒鉛化処理して、黒鉛化気相成長炭素繊維を得た。この炭素繊維を回転羽根外径20cmの（株）奈良機械製ハイブリダイザー（NHS-1）に入れて4000rpmで2分間衝撃処理による破断を行った。処理後の炭素繊維は比表面積が1.4m<sup>2</sup>/g、アスペクト比が12、直径が2 $\mu m$ 、 $d_{002}$ が0.3360nm、 $L_c$ が100nmであった。この黒鉛化炭素繊維に、平均粒径20 $\mu m$ 、比表面積0.7m<sup>2</sup>/g、 $d_{002}$ が0.3360nm、 $L_c$ が100nmである球状炭素（大阪ガス製MCMB）を重量で等量を混合した。混合物の比表面積は1.1m<sup>2</sup>/gであった。この黒鉛化炭素繊維-炭素混合物90重量部とバインダーとしてのポリビニリデンフロライドを10重量部をN-メチルピロリドン中で混合し、分散溶液とし、銅箔に塗布、乾燥し、ローラプレスにかけて負極を得た。負極の塗工厚みは140 $\mu m$ 、塗工密度は1.4g/cm<sup>3</sup>であった。

【0021】一方、 $LiCoO_2$ を90重量部、アセチレンブラックを5重量部、ポリビニリデンフロライドを5重量部をN-メチルピロリドン中で混合して分散溶液とし、これをアルミ箔に塗布、乾燥して正極を得た。電解液として、エチレンカーボネート：プロピレンカーボネート：ジメチルカーボネート＝3：3：4（体積比）の混合液に $LiPF_6$ を1.2mol/lの濃度に溶解した。前記の通り作成した正極と負極を、セパレーターとしてのポリプロピレン製多孔膜に間に挟んでスパイラル状に巻き取った。これを直径16mm、高さ5

0mmの電池缶に納め、前記電解液を注入した。次に正極キャップで電池缶に蓋をし、かしめて円筒形電池を得た。

【0022】この電池を電流600mAで2.5～4.1Vの範囲で500サイクルまでの繰返し充放電によるサイクル試験を行った。結果を表1に示す。また2.5～4.1Vの範囲で、電流を800mA、1600mA、2400mA、3200mAとして充放電を行う負荷試験を行った。結果を表2に示す。またこの電池を800mAの電流で4.1Vまで充電し、その側面から長さ35mm、直径3mmの鉄釘を50mm/min.の速度で貫通させて、釘刺し試験を行った。結果を表3に示す。

【0023】（実施例2）直径2μm、長さ50μmの気相成長炭素繊維をアルゴン雰囲気中2800℃で30分かけて黒鉛化処理して、黒鉛化気相成長炭素繊維を得た。この炭素繊維を回転羽根外径20cmの（株）奈良機械製ハイブリダイザー（NHS-1）に入れて8000rpmで2分間衝撃処理による破断を行った。処理後の炭素繊維は比表面積が7.1m<sup>2</sup>/g、アスペクト比が5、直径が2μm、d<sub>002</sub>が0.3360nm、L<sub>c</sub>が100nmであった。この黒鉛化炭素繊維40重量部に、平均粒径20μm、比表面積0.7m<sup>2</sup>/g、d<sub>002</sub>が0.3360nm、L<sub>c</sub>が100nmである球状炭素（大阪ガス製MCMB）60重量を混合した。混合物の比表面積は3.2m<sup>2</sup>/gであった。この黒鉛化炭素繊維-炭素混合物90重量部とバインダーとしてのポリビニリデンフロライドを10重量部をN-メチルピニルピロリドン中で混合し、分散溶液とし、銅箔に塗\*

サイクル試験（各サイクルでの放電容量 mAh）

サイクル数	1 サイクル	100 サイクル	200 サイクル	300 サイクル	400 サイクル	500 サイクル
実施例1	790	750	720	690	680	670
実施例2	810	770	720	680	670	650
比較例1	770	740	710	675	665	630
比較例2	700	660	640	620	590	560
比較例3	840	790	740	690	630	580

【0027】

【表2】

\*布、乾燥し、ローラプレスにかけて負極を得た。負極の塗工厚みは150μm、塗工密度は1.5g/cm<sup>3</sup>であった。以下、実施例1と全く同じに円筒形電池を作製し、試験した。試験結果を表1～3に示す。

【0023】（比較例1）実施例1において、黒鉛化気相成長炭素繊維の代りに平均粒径25μmの黒鉛化MCMBとアセチレンブラック（平均粒径0.04μm）との90：10混合物（重量比）を使用した以外は、実施例1と全く同様にして円筒形電池を作製した。混合物の比表面積は6.63m<sup>2</sup>/gであった。負極の塗工厚みは140μm、塗工密度は1.4g/cm<sup>3</sup>であった。実施例1と同じ条件でサイクル試験、負荷試験、釘刺し試験を行った。結果をそれぞれ表1～3に示す。

【0024】（比較例2）実施例1において黒鉛化炭素繊維-炭素混合物に代えて100%炭素（実施例1のものと同じ）とした以外は実施例1と同様にして円筒形電池を作製した。負極の塗工厚みは130μm、塗工密度は1.4g/cm<sup>3</sup>であった。実施例1と同じ条件でサイクル試験、負荷試験、釘刺し試験を行った。結果をそれぞれ表1～3に示す。

【0025】（比較例3）実施例2において破断された、比表面積7.1m<sup>2</sup>/gの気相成長炭素繊維のみを使用して球状炭素を使用しなかった以外は実施例2と同様にして円筒形電池を作成し、試験をした。塗工厚みは130μm、塗工密度は1.3g/cm<sup>3</sup>であった。試験結果を表1～3に示す。

【0026】

【表1】

## 負荷試験(50サイクル目の放電容量 mA h)

充放電 電流	800 mA	1600 mA	2400 mA	3200 mA
実施例1	790	780	770	755
実施例2	810	770	765	750
比較例1	760	740	700	620
比較例2	690	660	560	380
比較例3	830	790	760	670

【0028】

【表3】

## 釘刺し試験

	正極キャップ の破裂有無	発煙の有無
実施例1	なし	なし
実施例2	なし	なし
比較例1	あり	あり
比較例2	なし	あり
比較例3	あり	なし

【0029】上記の結果より、本発明の電池が繰返し充放電によるサイクル試験において、放電容量の低下が少なく、負荷試験において、充放電の電流量を高くしても放電容量が大きいばかりか、高電流による充放電を繰返しても放電容量の低下が少ないこと、釘刺し試験においても安全性が高いことが明白である。

20

【手続補正書】

【提出日】平成9年2月6日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】負極活物質を構成する炭素が、平均直径が1～5 $\mu$ mでありかつ平均アスペクト比が5～10である炭素繊維と、平均粒径が5～40 $\mu$ mである粒状炭素との混合物であって、その比表面積が大きくとも4m<sup>2</sup>/gである粒状炭素-炭素繊維混合物から主として構成される負極と、さらに非水電解液と、正極とからなる非水電解液二次電池。

【請求項2】炭素繊維と粒状炭素の少なくとも一方が黒鉛化されている請求項1記載の非水電解液二次電池。

【請求項3】前記混合物の炭素繊維/粒状炭素の重量比率が0よりは大きく、かつ50以下である請求項1記載

の非水電解液二次電池。

【請求項4】前記炭素繊維が気相成長炭素繊維である請求項1記載の非水電解液二次電池。

【請求項5】前記負極活物質を構成する炭素の内、少なくとも80重量%のもののd<sub>002</sub>が0.3354～0.3375nm、かつL<sub>c</sub>が小さくとも40nmである請求項1記載の非水電解液二次電池。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0006

【補正方法】変更

【補正内容】

【0006】

【課題を解決するための手段】前記課題を解決するための請求項1に記載の発明は、負極活物質を構成する炭素が、平均直径が1～5 $\mu$ mであり平均アスペクト比が5～10である炭素繊維と、平均粒径が5～40 $\mu$ mである粒状炭素との混合物であって、その比表面積が大きく

とも  $4 \text{ m}^2 / \text{g}$  である粒状炭素-炭素繊維混合物から主として構成される負極と、さらに非水電解液と、正極とからなる非水電解液二次電池であり、請求項 2 に記載の発明は、前記炭素繊維と粒状炭素の少なくとも一方が黒鉛化されている請求項 1 記載の非水電解液二次電池であり、請求項 3 に記載の発明は、前記混合物の炭素繊維／粒状炭素の重量比率が 0 よりは大きく、かつ 50 以下で

ある請求項 1 に記載の非水電解液二次電池であり、請求項 4 に記載の発明は、前記炭素繊維が気相成長炭素繊維である請求項 1 記載の非水電解液二次電池であり、請求項 5 に記載の発明は、前記負極活物質を構成する炭素の内、少なくとも 80 重量%のものの  $d_{002}$  が  $0.3354 \sim 0.3375 \text{ nm}$ 、かつ  $L_c$  が小さくとも  $40 \text{ nm}$  である請求項 1 記載の非水電解液二次電池である。